

セメントの化學的抵抗性について

〔五〕

西川榮三

第八節 モルタルの組織と鹽類溶液の影響

I. E. Probst 及 Karl E. Dorsch に依れば、Rhein 砂モルタル及標準砂モルタルを飽和硫酸石灰 (Ca SO_4) の溶液に、1年3月間浸漬したるに(浸漬液の温度 16°C)、Rhein 砂の場合には餘り影響を受けずして、僅かに龜裂を生じたる程度にて止るも、標準砂モルタルの場合には甚しく侵蝕せられた。之は Rhein 砂モルタルは、標準砂モルタルに比し、密度大にして空隙率少きに依るものにして、使用せるセメントに化學的の差異あるに非ず、空隙率多きモルタルは、供試體の表面より侵蝕せらるゝのみならず、其の内部溶液の滲透する事に依り、内部よりも侵蝕作用が行はれるが、Rhein 砂モルタルに於ては、其の侵蝕は主として外面のみより行はるゝを以て其の趣きを甚しく異にするに至るものである。供試體の抗張力を見るに次の如くである。

第三〇表 抗 張 力. Kg/cm^2

	C ₄ S ₀ ₄ 溶液に浸漬せるもの	水に浸漬せるもの
標準砂 { 200日 モルタル 450日	35	33
—	—	35

Rhein 砂モルタル	200日	46.5	47
	450日	35.5	50.7

(1) 破壊

而して供試體の切斷面を見るに、標準砂モルタルにおいては、中央部迄液の滲透せるを見るに反し、Rhein 砂モルタルにおいては、表面より 2~4mm 程度の滲透程度を示すに止る。

尙供試體の外部及内部に於ける SO_3 の量を見るも、この事柄は明かに表れて居る。

第三一表 SO_3 量

	$\text{SO}_3\%$	備考
標準砂モルタル	外部 9.91	原セメント中の SO_3 の量は 1.747
	内部 3.72	外部とせるは表面より 4~5mm 位迄を指し、内部とせるは表面より 10mm 以上の所を指す。
Rhein 砂モルタル	外部 2.94	
	内部 1.81	

即 Rhein 砂モルタルの内部には餘り CaSO_4 溶液の滲透し居らざるを示して居る。結局滲透性の大なるものは、液の流通自由にして、硬化セメント溶液との接觸面積多く、従つて其の作用を受け易きに依るもので、本試験はモルタル供試體によりて、其の一例を示したものに過ぎないが、一般混漿土にありとも、其の理は同様であるから、混漿土、モルタル等の化學的抵抗性を考ふる時は、其の配合、密度、滲透性等に深く注意すべきは勿論必要の事で、又重要な事柄であるが、

この點は、直接セメントの性質に關係あるものに非ずして、むしろ混凝土の配合、施工の良否等に支配せらるゝ事柄であるから、本篇に於ては、之以上この方面にて論及しない事とする。

第九節 ポルトランドセメントに及ぼす鹽類溶液の溫度の影響

尙同氏の研究に依れば、供試體を鹽類溶液に浸漬せる場合、其の崩壊せらるゝ速度は、冬期に於けると夏季に於けるとは頗る大なる差異がある。之等の事實より見て、モルタル或は混凝土の破壊に就ては、其の作用の強弱迅速等が溫度の影響を受くることは、當然豫想しうべきものである。

實驗に使用したるセメントは第三表の如し。

第三表 セメントの性質及供試體作製の條件

不溶解殘渣	1.35%	粉末の程度	900孔/cm ²	0.20%
灰分	1.59	供試體標準度	4900 "	7.3
SiO ₂	20.24	供試體混合水溫度	27.0	
Al ₂ O ₃	5.82	作製條件	18°C	
Fe ₂ O ₃	3.61	溫度	57%	
CaO	65.44	溶液濃度 Na ₂ SO ₄	15%	
MgO	1.25	(NH ₄) ₂ SO ₄	15%	
SO ₃	1.70	溶液溫度	種々	

供試體は 3cm³ 大にして、純セメント凝固體を以てし、1 日濕氣中、6 日水中に養生したる後、鹽類溶液に浸漬したる

ものにして、溶液の温度は -5°C , $+15^{\circ}\text{C}$, 30°C の 3 種が選ばれた。其の結果は第三三表の如し。

第三三表 鹽類溶液温度の影響

時 間	-5°C	$+15^{\circ}\text{C}$	$+30^{\circ}\text{C}$
1日 $\frac{1}{2}$	損傷せず	損傷せず	損傷せず 供試體の繊軟化す。
2日	同 上	稜の部少しく侵食せらる	筋及稜強く侵食せらる皺裂の兆 候見ゆ。
3日	稜の部少しく侵食せらる	侵食すゝむ	すべての稜強く侵食せられ、皺 裂し、表面の形くづる。
5日	同 上	稜には白色結晶性の細末を含む	表面全く崩壊
7日	崩壊作用徐々に進む。崩壊せる 部分は、細粉となりてのこる。	崩壊作用徐々に進む。	同 上
11日	同 上	すべての稜細裂しあじむ	崩壊すゝむ
23日	作用あまりすゝまず	作用徐々に進む。 -5°C の場合 以此速度早し	供試體完全に崩壊しつくす。碎 器の底に約 1cm の厚の沈澱物 を認む。
30日	供試體泥濘状となる

上記の結果に於て、 30°C の場合 30 日にして、供試體は全く崩壊しつくして、泥濘狀となるに及し、 -5°C の場合は未だ其の形態を保つは、全く温度の差による化學作用進行の速度の差によるものである。

第一〇節 溶液の種類 濃度の影響

前掲の未水和及水和セメント主成分に對する硫酸曹達及硫酸マグネシウム溶液の作用の項に於て見る如く、溶液の濃度が異なる時は、當に其の作用に強弱の別あるのみならず、反應生成物の種類にも差異あるものにして、溶液の濃度は、硬化セメントに對しての作用に影響あることは歎を容れず、而してこの關係は

1. 溶液中の鹽類の種類
2. セメントの種類

等によりて異なるを以て、各個の場合に一樣なものに非ず。

第一一節 セメントが諸種溶液に作用せらるゝ時生成する物質の性質

セメントが、諸種溶液に作用せらるゝ時生成する物質の溶解度及他の性質は凝固セメント含有物の耐久性に大なる影響あることは、前述諸項目中に證明せらるゝ所にして、生成物質が不溶解性の場合は、凝固セメント乃至混凝土等の空隙を填充して溶液の内部に滲透するを防止するを以て、其の侵蝕作用を阻止するに反し、之が可溶性の場合は、漸次溶出せらるゝを以つて、空隙を益大ならしめ、侵蝕作用を促進するものである。又不溶解の場合と雖も、其の生成物が極端なる容積膨脹を起すが如き場合には、膨脹性龜裂の原因をなし、結局に於て崩壊を助長する、かくの如く、諸種溶液によりてセメント凝固體の作用せらるゝ時生じ得る物質の性状は、混凝土の耐久性を考ふる上に最も重大なる關係に立つものである。今其の數種について其の作用を列舉すれば次の如し。



CaSO_4 は元來ボルトランド系セメント、高爐セメント等の中に存在するものなるも、又これ等のセメントが硫酸或は硫酸鹽類含有水の作用を受ける際に生じるものである。其の溶解度を見るに次の如く、難溶性なるも、全く不溶解のものに非ず、長年月の間に徐々に溶解し去らるゝ可能性あるものである。

第三四表 CaSCl_4 溶解度

温 度	0°C	18°C	24°C	50°C	70°C	100°C
1000CCの水中 に溶解しうる量	1.946g	2.110	2.164	2.218	2.082	1.810

尙このものは、スルフオアルミ酸石灰の生成原因ともなるものにして、セメントの崩壊に重大關係を持つものである。

(2) スルフオアルミ酸石灰

スルフオアルミ酸石灰は、ボルトランドセメント中の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及 CaSO_4 並に水等によりて生成せらるゝものにして、硬化セメントが硫酸鹽含有水中に浸漬せらるゝ場合にも生じ得るものである。このものは CaSO_4 に比すれば、其の水に対する溶解度は遙かに低く凝固セメント含有物を海水、(CaSO_4 其の他 SO_4 鹽を含有す) 其の他硫酸鹽含有水に浸漬せらるゝ場合に生じ、容易に溶解せず、混内に蓄積せられ、且つ其の結晶は多量の結晶水を取りて容積の膨脹を起し、膨脹性破裂の原因となり、混凝土を崩壊に導くものである。其の分子或は多くの學者間に異説あるも Lorch, Ashton, & Bagge によれば $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 或は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の二種あり、後者は比較的不安定して前者に變化しゆくものである。



このものは比重 $1.48(20^{\circ}\text{C})$ にして、水中に於ては比較的安定であり、マグネシウム鹽類及炭酸鹽類溶液に依りて分解せられ。 Ca_2SO_4 溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中に於ては安定である。 NaCl 或は Na_2SO_4 溶液中にては、水中に於けるより稍不安定である。 Na_2CO_3 或は MgSO_4 溶液によりては分解せられる。即



尙このものの諸種溶液中に於ける作用を表示すれば第三五表の如し。

第三五表 $3\text{C.O. Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の諸種溶液中に於ける作用

溶 液	溶 液 1000G 中 の 量			檢 驗 狀 態	備 考
	C.O.	Al_2O_3	SO_4		
H_2O	mg 4.5	mg 1.2	mg 5.0		
0.17 % $\text{Ca}(\text{H})_2$ (飽和溶液)	0.0	1.0		
3 % CaCl_2	0.0	スルフオアルミニ酸石灰の結晶に變化なし。	加水分解僅少 安定
0.18 % Ca SO_4 (飽和溶液)	0.0		
3 % NaOH		

3 % BaCl	25.8	8.5	16.9	スルフオアルミ酸石灰の結晶に變化なし カルボン酸の結晶を認めず CaCO ₃ の結晶を認む	加水分解能認めらる 全く分解
3 % NaCl	26.8	9.7	20.5		
3 % NaSO ₄ , 10H ₂ O	22.0	8.1		
0.6 % MgSO ₄	カルボン酸の結晶を認めず CaCO ₃ の結晶を認む	全く分解
1.2 % MgSO ₄		
3 % Na ₂ CO ₃		

即硬化セメント含有體を Ca(OH)₂, CaCl₂, CaSO₄, NaOH, NaCl, Na₂SO₄ 等の溶液中に浸漬すればスルフオアルミ酸石灰の生成を豫測しうるも、MgSO₄ 或は Na₂CO₃ 溶液中にては生成せず CaSO₄ 或は CaCO₃ の生成が考へられる。



このものは比重 1.95(20°C) にして、H₂O, CaSO₄, Na₂SO₄, CaCl₂, NaCl 等の溶液中に於ては前者に變化せんとする傾向を有し、Ca(OH)₂ 飽和溶液中に於てはこの變化は稍妨げらるゝ傾向を見る。3 % NaOH 溶液中にては變化なし。



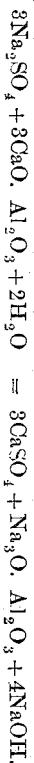
これ等の作用を表示すれば第三六表の如し。

第三六表 $\alpha\text{CaC}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$ の諸種溶液中に於ける性質

液 溶	時 間	状 況	備 考
H_2O	10日	大部分 (i) の形に變化。溶液は $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_5$ を含み、 SO_3 痕跡を認む。	
0.18% CaSO_4	10日	全く (i) の形に變化す。	
10% $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$	"	大部分 (i) の形に變化す。一部非結晶性物質を認む。溶液中には、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_5\cdot\text{SO}_3$ の痕跡を認む。	
3% CaCl_2	10日	(i) 及 (ii) 兩形を含む。クロ、アルミニウム石灰を認めず。溶液中には $\text{SO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_5$ なし。	
10% NaCl	10日	大部分 (i) の形に變化す。溶液中には $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_5\cdot\text{SO}_3$ を含む。	
0.17% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	10日	大部分 (ii) の形のまゝ存在し、少部分は (i) の形に變化す	(i) の形に變化す
	40日	(i), (ii) 兩形共存	ることおそし。
3% NaOH	30日 60日	(ii) の原形のまゝ存在	安定
0.6% MgSO_4	30日	石膏、非結晶性物質に變化す	
1.2% "	30日	同 上	溶液によりて分解せらる
3% Na_2CO_3	60日	CaCO_3 、その他の変化す	

上記の性質より見るに、通常の場合に於て堆積土中にスルフオアルミ酸石灰の生ずる状況に於ては $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の形のもの、み生ずるものと見らを得べく、たとひ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の生ずることあるも漸次前者に變化しゆくものと考へられる。

(Ⅲ) 海水中に於ける凝固セメントより、スルフオアルミ酸石灰の生成。海水の主成分は、鹽化物及 Na_2SO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 等にして、この中 Na_2SO_4 はセメントに作用して CaSO_4 , Na_2O , Al_2O_3 を生じ、更にスルフオアルミ酸石灰を生ずる。



(IV) 其の他スルフオアルミ酸石灰生成原因

スルフオアルミ酸石灰は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の共存する場合に生じ得るものにして、下記の如き種々なる場合に生成せられる。

a. アルミニ酸石灰及硫酸石灰

Caudalit は上記の兩物質の溶液よりスルフオアルミ酸石灰の生成する事を認め之に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{CaSO}_4 \cdot 59\text{H}_2\text{O}$ なる示性式を與へて居る。アルミニ酸石灰及硫酸石灰は共にボルトランドセメント中に存在する化合物にして、ボルトランドセメントを水を以つて混ぜる時は、スルフオアルミ酸石灰を生ずることは、Caudalit, Michaelis 其の他多くの研究者に

よりて一般に信せられて居る。

尙 Rebuffat, Klein & Phillips 等に依れば、アルミニ酸石灰は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 3CaC , $5\text{Al}_2\text{O}_3$ の如何なるものにても同様の結果に到達するものである。

b. 硫酸アルミニウム及石灰水

Michaelis は上記の物質よりスルフオアルミニ酸石灰の生成することを認めて居る。

c. 其の他の場合

硫酸石灰及硫酸アルミニウム (Rebuffat) より $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在の下に於て、又アルミニ酸石灰及硫酸マグネシウム (濃度 0.1 モル以下の稀薄液) より (Shelton) 更に又アルミニ酸石灰及硫酸曹達よりも、スルフオアルミニ酸石灰を生じる。上記諸種の場合を総合して考ふるに溶液中に $\text{Ca}^{++} \text{SO}_4^{--} \text{Al}^{+++}$ 等のイオソが存在する場合には、 MgSO_4 溶液 (0.1 モル以上) 或は Na_2CO_3 等の如き特別の場合を除きてはスルフオアルミニ酸石灰を生じ得るものである。

(3) CaCl_2

凝固セメントが鹽酸の作用を受ける時は、其の中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反應して CaCl_2 生ずる。 CaCl_2 は水、鹽酸等に可溶性にして其の溶解度は第三七表の如し。

第三七表 CaCl_2 溶解度

温 度	0°C	10	20	40	60	82	100	160
100cc水中g	37.3	39.4	42.7	53.4	57.8	59.5	61.4	69.0

鹽化カルシウムは、其の溶液より、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の含水結晶として析出するものにして、 $\text{CaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は 29°C にて於て其の結晶水中に溶解するを以つて其の前後に於て溶解度を異にする。いづれにもせよ、水に可溶性なるを以つて、鹽酸を以つて凝固セメント含有體を侵蝕する場合は、其の表面より急速に溶解せられゆくものと思はねばならない。

(4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ はボルトランド・セメント、高爐セメント等が水和作用を受くる際に生ずるものにして、其の溶解度は下の如し。

第三八表 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度

温度 °C	CaOgin%	温度 °C	CaOgin%	温度 °C	CaOgin%
0	0.131	30	0.113	80	0.067
15	0.129	40	0.104	95	0.058
16	0.118	50	0.086	120	0.031
19	0.118	60	0.086	150	0.017
20	0.123	70	0.075	180	0.0084
25	0.119	75	0.071		

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ は其の溶解度少なるも、専絶對不溶解ではない。從て混凝土中に空隙ある場合には、年月の経過とともに水に溶解せられる。

セメント中に遊離石灰 CaO ある時は、水の作用により $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となり、この際約 2 倍の容積膨脹を起すを以つて歯セメント不安定の原因となる。既に消化して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ となり居るものはこの歯なし。硬化セメント中に生じたる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、其れ自身多少の溶解度あるのみならず、殆どすべての酸により可溶性鹽類を生じ、溶出せられ、又硫酸溶液其の他諸種の物質の影響を受け易く、凝固セメントの耐久性を損する原因となるものにして、この $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を他の全く不溶解物質に變化せしめて、之を固定することは最も直さずセメントの耐久性を増加せしめることとなるものである。この點については後述する所あるべし。

(5) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ は凝固セメントが MgSO_4 の作用を受くる時生じるものにして、水には不溶性である。即セメント中より析出せらる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は MgSO_4 と作用して $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の非結晶性沈殿を生ずると共に一方に CaSO_4 を生ずる。これに生ずる $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は凝固モメント中に止るも CaSO_4 は漸次溶出せられる。

(6) 弗化石灰 CaF

CaF は天然に生ずる方解石の主成分をなすものにして、 15°C に於て、其の溶解度は $0.05\text{g}/100\text{g}$ 水にして、極めて難溶性である。炭酸瓦斯を溶解する水には稍溶解する。 HF , HCl には溶解するもアンモニアによりて沈殿せらる。濃硫酸と加熱すれば、分解して HF を發散して CaSO_4 を残す。このものはセメント或は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に珪弗化水素の作用する時生ずるものにして、セメント防水上考へ置くべきものである。(この點については後述する所あるべし)

方解石の比重は 3.183 (60 種平均。最高 3.1988 最低 3.1547 by A. Keungote) 或は 3.0~3.25 (by A. Breithaupt) 3.180

(20°C. 無色透明なる方解石に對する平均 by H. E. Merwin) 3.150 (沈殿灼熱せる弗化石灰 by H. G. F. Sbhsäder) 3.16 (20°C 1y.O. Ruff and W. Plats) で、先づ 3.1 程度にして、セメントの比重と大差なし。其の膨脹係數は 0.00006 である。I. I. Berzelius に依れば、KOH, NaOH の沸騰溶液には作用せられず、稀鹽酸稀硫酸には溶解せられず、之を要するに CaF_2 は水、アルカリ、稀薄酸には溶解せられるものである。

第一二節 モルタル、混凝土等の侵蝕性有害水によりて受くる作用を防止する方法

上記諸種の研究の結果を総括すれば、モルタル、混凝土等が有害水によりて受くる作用は、其のモルタル、混凝土等の性質及有害水の性質其の他諸種の條件によりて異なるものにして、混凝土中のセメント以外の物質たる砂、砂利、碎石等が全く不溶解の物質たる場合に於ても、其の性質は次の諸項目によりて異なる。

1. 使用せるセメントの種類性質
2. 配合、水量、施工方法
3. 養生方法
4. 防水方法

而して有害水の悪作用は、いづれの場合に於ても、結局に於て、モルタル或は混凝土中のセメントを分解し、其の成分を溶出し去るか、又は有害化合物を生じ、混凝土に龐裂、崩壊を起すかに依るものにして、この作用を防止せんとするには、セメントを如何にして、これ等の作用に對して保護するかを考慮する必要がある。

凝固セメントの表面の主たる原因は、酸による成分の溶出作用及鹽類による分解或は化合等の作用に依るものにして、

之等の場合に於ける溶解生成物或は反応生成物等の性質如何に依りて其の状況を異にする。これ等の場合に於て最も影響多き生成物は



等にして、之等の依つて来る所は、セメント中に存在する CaO , Al_2O_3 , SO_3 及水中に存在する、硫酸、鹽酸、硫酸鹽、鹽化物等である。

従つて有害水の作用を防止する方法としては、大別して次の幾種となすことが出来る。

1. セメント中の Al_2O_3 を比較的影響を受けにくき Fe_2O_3 にて置き代ふること、
2. セメント中の CaO の含有量を減少し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成を少くすること、
3. セメントの構成成分を變化して、水和の際 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生ぜしめざること、
4. 凝固セメント含有物を不侵蝕性となすこと、
5. モルタル、混凝土等の滲透性を少くすること、
6. 防水被膜を施すこと、

上記の防止方法を分類表示すれば次の如くなる。

第三九表 有害水の侵蝕作用防止方法

混凝土破壊する物質の 由つて来る所	侵 蝕 作 用 防 止 方 法
セ ン ト ル 水 等	<p>Al₂O₃</p> <p>CaO</p> <p>Ca(OH)₂, と化合して不溶性物質を形成せしむること、即ち I. ポルトランド系セメント中の Al₂O₃ は 3CaO·Al₂O₃ として存在するが、之を Fe₂O₃ を以つて置き換ふること、即ち II. 工鐵セメント或は之に類するもの</p> <p>T. ブッツオーラン混用 III. 煅燒炉鐵滓混用……高炉セメント 鐵ポルトランド・セメント</p> <p>V. セメントの構成成分を全然變化せしめ、CaO の量を減じ、水和の際 Ca(OH)₂ の生ぜざる様すること、即 VI. 高堿土セメント</p> <p>VII. モルタル或は混凝土中のセメントをなるべく、有害水に接觸せしめざる様すること、即 混凝後、水和セメントが、SO₃、Cl 等に作用せらる難き状態となすこと、即ち VIII. 100°C 以上の水蒸氣中にて養生すること IX. 生成 Ca(OH)₂ を他の化合物に變化せしめ、其の溶出を防ぐこと a. 蒸餾鹽、珪利化水素酸鹽等にて處理すること X. 混凝土自身を有害水に接觸せしめざる様すること XI. 防水被膜を施すこと……漆清質材料其の他</p>